

17.01.03

Rec'd PCT/PTO 19 JUL 2004
日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

#2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 1月18日

REC'D 14 MAR 2003

V PO PCT

出願番号

Application Number:

特願2002-010787

[ST.10/C]:

[JP2002-010787]

出願人

Applicant(s):

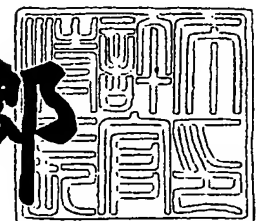
科学技術振興事業団
株式会社荏原製作所
札幌エレクトロプレイティング工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3010165

【書類名】 特許願

【整理番号】 P014P010

【提出日】 平成14年 1月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C25D 3/54
C25D 3/56

【発明者】

【住所又は居所】 北海道札幌市北区新琴似1条9-7-8

【氏名】 成田 敏夫

【発明者】

【住所又は居所】 北海道札幌市中央区大通西18-1-36 インフィニ
ート大通801

【氏名】 林 重成

【発明者】

【住所又は居所】 北海道札幌市北区北22条西3-1-23 フラワーN
22 505

【氏名】 吉岡 隆幸

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢4-2-1 株式会社荏原総合研
究所内

【氏名】 八鍬 浩

【発明者】

【住所又は居所】 北海道札幌市西区発寒6条5-2-21 コーポ6条2
01

【氏名】 相馬 道明

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【特許出願人】

【識別番号】 000000239

【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所

【特許出願人】

【識別番号】 592001056

【氏名又は名称】 札幌エレクトロプレイティング工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048541

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 Cr(III)含有浴を用いた電解めっきによるRe皮膜の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 過レニウム酸イオンを0.001mol/l以上2.0mol/l以下、 Cr^{3+} イオンを0.01mol/l以上10.0mol/l以下含有し、かつ、めっき浴中の過レニウム酸イオンの、 Cr^{3+} イオンに対するモル比が0.1以上であり、pHが、0～5、液温が、10～80℃である水溶液からなるめっき浴を用いることを特徴とする電解めっきによるRe皮膜の形成方法。

【請求項2】 形成される合金皮膜の組成が、原子組成でReが98%以上、残りをCrおよび不可避免的な不純物とすることを特徴とする請求項1に記載の電解めっきによるRe皮膜の形成方法。

【請求項3】 めっき浴が、全金属イオン濃度に対して0.1以上15.0当量以下の濃度の有機酸を含有することを特徴とする請求項1に記載の電解めっきによるRe皮膜の形成方法。

【請求項4】 めっき浴が、0.0001mol/l以上5.0mol/l以下のアンモニウムイオンおよび/または0.0001mol/l以上5.0mol/l以下のホウ酸を含有することを特徴とする請求項1に記載の電解めっきによるRe皮膜の形成方法。

【請求項5】 めっき浴が、0.0001mol/l以上5.0mol/l以下の臭素イオンを含有することを特徴とする請求項1に記載の電解めっきによるRe皮膜の形成方法。

【請求項6】 めっき浴が、0.0001mol/l以上5.0mol/l以下の硫酸イオン、0.0001mol/l以上5.0mol/l以下の塩化物イオン、0.0001mol/l以上5.0mol/l以下のリチウムイオン、0.0001mol/l以上5.0mol/l以下のナトリウムイオンおよび/または0.0001mol/l以上5.0mol/l以下のカリウムイオンを含有することを特徴とする請求項1に記載の電解めっきによるRe皮膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高温装置部材用の耐食皮膜などに用いられるRe皮膜の形成方法に関

わる。

【0002】

【従来の技術】

ジェットエンジンやガスタービンのブレードなどに用いられるNi基超合金基材は耐酸化性や耐腐食性が強く求められる。このため、表面にAl等の拡散処理を行い、例えば、 Al_2O_3 皮膜を施して高温耐酸化性を得ている。しかし、その性能は十分ではなく、基材にPtなどを用いた拡散バリアーを設けるなどの手段が開発されている。この拡散バリアー層としてReを用いると耐高温腐食性が向上させることができる。また、Reは、耐熱衝撃性に優れ、ロケットエンジンの燃焼器などの各種燃焼器や高温用ノズルなどの高温部材として使用されている。これまで、Re皮膜やRe合金皮膜の形成方法としては下記のようなものが知られている。

【0003】

(1) スパッタ法または物理蒸着法

膜厚や組成の制御が容易である一方、①基材の大きさや形状に制限が多い、②装置が大掛かりで、操作も複雑である、③欠陥やき裂の多い皮膜が形成される、などの問題点を持つ。

(2) 溶射法

①欠陥の多い皮膜が形成される、②薄い膜($10\mu m$ 以下)の形成に不向きである、③歩留まりが悪く不経済である、などの問題点を持つ。

(3) Re合金の電解めっき方法

Re含有量が最高で50重量%(原子組成ではより低い割合となる)のNi-Cr-ReやRe含有量が最高で85重量%(63原子%)の電気接点用のRe-Ni合金のめっきなどが知られているが、Reの含有量が低い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、スパッタ法や物理蒸着法などでは解決できない複雑形状への施工を可能にすると共に、溶射法では解決できない薄膜施工、および、両者と比較して安価にかつ簡便にReを電解めっきで形成する方法を提供する。

【0005】

【課題を解決するための手段】

発明者らは、遷移金属イオンとして過レニウム酸イオンのみを含む浴からReはほとんど電解析出しないが、過レニウム酸イオンと Cr^{3+} イオンが共存する浴からは、浴中の過レニウム酸イオンと他の金属イオンの濃度比、および浴のpHを制御することによって、Crはほとんど電解析出せずに、98原子%以上の純度のReのみが電解析出することを見出した。

【0006】

すなわち、本発明は、過レニウム酸イオンを 0.001mol/l 以上 2.0mol/l 以下、 Cr^{3+} イオンを 0.01mol/l 以上 10.0mol/l 以下含有し、かつ、めっき浴中の過レニウム酸イオンの、 Cr^{3+} イオンに対するモル比が0.1以上である水溶液からなるめっき浴を用いることを特徴とするReの電解めっき方法であり、これによって、98原子%以上の純度のReを電解析出させることが可能となる。

【0007】

過レニウム酸イオンが 0.001mol/l 未満では、めっき中のRe濃度が低く、 2.0mol/l より多いと不溶性物質を生成してしまう。また、 Cr^{3+} イオン濃度が 0.01mol/l 未満では、Reの電解析出効率が著しく低く、 10.0mol/l より多いと不溶性物質を生じてしまう。したがって、過レニウム酸イオンを 0.001mol/l 以上 2.0mol/l 以下、 Cr^{3+} イオン濃度を 0.001mol/l 以上 10.0mol/l 以下に限定した。

【0008】

めっき浴のpHは0～5、めっきが行われる液温は10～80℃が好ましい。これらによって、被覆力が高く、組成が均一なめっきが得られる。pHが0未満ではめっきの被覆力が低下し、5より大きいと不溶性物質が多く液の流動性が損なわれるとともに、皮膜中のRe濃度が低くなる。また、めっきが行われる液温が10℃より低いと電解析出効率が著しく低下し、80℃より高いと被覆力が低下する。したがって、浴のpHは0～5、めっきが行われる液温は10～80℃に限定した。より好ましくは、浴のpHが2～5、めっきが行われる温度が20～40℃である。

【0009】

また、本発明は、原子組成でReが98%以上、残りをCrおよび不可避免的な不純物とすることを特徴とする上記の電解めっき方法であり、これによって、被めっき

材に、基材の種類および目的に応じた機能を付与することが可能となる。

【0010】

また、本発明は、めっき浴が有機酸を含有することを特徴とする上記の電解めっき方法であり、これによって、より安定した組成の皮膜を得ることが可能となる。有機酸の種類および濃度を特定することによって、より安定した組成の皮膜を得ることが可能となる。有機酸濃度が、全金属イオン濃度に対して0.1当量未満であると十分な効果は得られず、15.0当量より多いと不溶性物を生じ、液の流動性を損なう。したがって、有機酸濃度は0.1以上15.0当量以下に限定した。

【0011】

有機酸は、ヒドロキシカルボン酸、カルボン酸およびアミノ酸が選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。ヒドロキシカルボン酸は、乳酸、ヒドロキシ酪酸、グリコール酸、マンデル酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、クエン酸またはこれらの可溶性塩から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。カルボン酸は、酢酸、プロピオン酸、ギ酸、シュウ酸、アクリル酸、マロン酸、エチレンジアミン4酢酸またはこれらの可溶性塩から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。アミノ酸は、グリシン、アラニン、プロリン、バリン、ロイシン、イソロイシン、メチオニン、セリン、システイン、アスパラギン、グルタミン、チロシンから選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

【0012】

また、本発明は、0.0001mol/l以上5.0mol/l以下のアンモニウムイオンおよび/または0.0001mol/l以上5.0mol/l以下のホウ酸を含有することを特徴とする上記の電解めっき方法であり、これによって、浴を安定化し、厚さの均一な皮膜形成を可能とする。アンモニウムイオンまたはホウ酸が0.0001mol/l未満では、めっき斑が生じ、5.0mol/lより多いと不溶性物を生じ、液の流動性を損なう。したがって、アンモニウムイオンおよびホウ酸は0.0001mol/l以上5.0mol/l以下に限定した。

【0013】

また、本発明は、めっき浴が、0.0001mol/l以上5.0mol/l以下の臭素イオンを含有することを特徴とする上記の電解めっき方法であり、これによって、有毒な

塩素ガスの発生を抑制する。臭素イオン濃度が 0.0001mol/l 未満では、効果がみられず、 5.0mol/l より大きいと Br を主成分とするガスを発生してしまうため、臭素イオン濃度は 0.0001mol/l 以上 5.0mol/l 以下に限定した。

【0014】

また、本発明は、めっき浴が、 0.0001mol/l 以上 5.0mol/l 以下の硫酸イオン、 0.0001mol/l 以上 5.0mol/l 以下の塩化物イオン、 0.0001mol/l 以上 5.0mol/l 以下のリチウムイオン、 0.0001mol/l 以上 5.0mol/l 以下のナトリウムイオンおよび/または 0.0001mol/l 以上 5.0mol/l 以下のカリウムイオンを含有することを特徴とする上記の電解めっき方法であり、これによって、液間電圧の低下、およびめっきの被覆力向上が可能となると共に、安定した皮膜組成を得ることができる。上記のイオンが 0.0001mol/l 未満では、これらの効果は不十分であり、 5.0mol/l より多いと不溶性物を生じ、液の流動性を損なう。したがって、これらのイオン濃度は 0.0001mol/l 以上 5.0mol/l 以下に限定した。

【0015】

【実施例】

実施例 1

基材として銅板を脱脂洗浄して用いた。めっき液は、塩化クロムを用いて、 Cr^{3+} 濃度を 0.1mol/l 、 ReO_4^- が 0.01mol/l とし、 ReO_4^- イオンと Cr^{3+} イオン以外として、酢酸： 1.5mol/l 、塩化アンモニウム： 0.5mol/l 、臭化カリウム： 0.5mol/l を添加した浴を用いた。pHは硫酸と水酸化ナトリウムで4に調整し、液温は 35°C とし、電流密度は 100mA/cm^2 で電解めっきを行った。

【0016】

実施例 2

ReO_4^- 濃度を 0.1mol/l とした以外は実施例 1 と同じ条件で電解めっきした。

比較例 1

ReO_4^- 濃度を 0.0001mol/l とした以外は実施例 1 と同じ条件で電解めっきした。

比較例 2

ReO_4^- 濃度を 0.005mol/l とした以外は実施例 1 と同じ条件で電解めっきした。

【0017】

図1に、実施例と比較例のめっき皮膜組成と、めっき浴中の ReO_4^- のモル濃度および Cr^{3+} イオンとのモル濃度比の関係を示す。これより、 Cr^{3+} 濃度が 0.1mol/l の浴では、比較例1の ReO_4^- が 0.0001mol/l では、めっき皮膜組成は約55原子%Re-45原始%Crとなり、実施例1の ReO_4^- が 0.005mol/l では、約92原子%Re-8原始%Crとなる。そして、実施例1および実施例2の ReO_4^- 濃度が 0.01mol/l 以上(ReO_4^- 濃度/ Cr^{3+} 濃度 ≥ 0.1)で98原子%以上の純度のReとなる。

【0018】

【発明の効果】

高温装置部材用耐食皮膜などに用いられるReを、水溶液電解めっきによって形成できることで、複雑形状を持つ装置部材に対しても、簡便に、かつ安価に耐熱・耐食性を付与することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

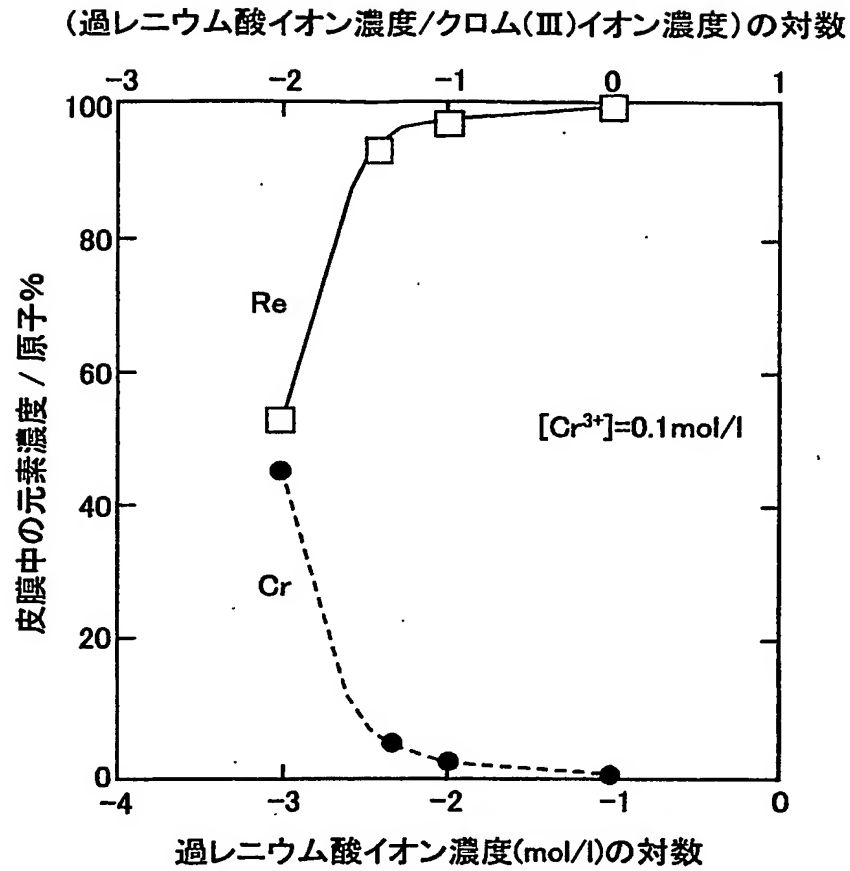
【図1】

図1は、実施例および比較例のめっき皮膜組成とめっき浴中の ReO_4^- 濃度および $\text{ReO}_4^-/\text{Cr}^{3+}$ 濃度比の関係を示すグラフである。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スパッタ法や物理蒸着法などでは解決できない複雑形状への施工を可能にすると共に、溶射法では解決できない薄膜施工、および、両者と比較して安価にかつ簡便にタービンブレードなどの高温装置部材用の耐食皮膜などに用いられるRe皮膜を水溶液電解めっきで形成する方法を提供する。

【構成】 過レニウム酸イオンを 0.001mol/l 以上 2.0mol/l 以下、 Cr^{3+} イオンを 0.01mol/l 以上 10.0mol/l 以下含有し、かつ、めっき浴中の過レニウム酸イオンの、 Cr^{3+} イオンに対するモル比が 0.1 以上であり、pHが、 $0\sim 5$ 、液温が、 $10\sim 80^\circ\text{C}$ である水溶液からなるめっき浴を用いる。皮膜の組成は、原子組成でReが 98% 以上とすることができる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[396020800]

- | | |
|----------|-----------------|
| 1. 変更年月日 | 1998年 2月24日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 |
| 氏 名 | 科学技術振興事業団 |

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000239]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区羽田旭町11番1号
氏 名	株式会社荏原製作所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[592001056]

1. 変更年月日 1991年12月26日

[変更理由] 新規登録

住 所 北海道札幌市西区発寒13条12丁目2番15号
氏 名 札幌エレクトロプレイティング工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.